

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-55577

(P2003-55577A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 9 C 3/00		C 0 9 C 3/00	4 F 0 7 1
C 0 1 B 13/14		C 0 1 B 13/14	A 4 G 0 4 2
C 0 1 F 7/02		C 0 1 F 7/02	D 4 G 0 4 7
C 0 1 G 1/02		C 0 1 G 1/02	4 G 0 7 6
23/04		23/04	Z 4 H 0 1 7

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-251888(P2001-251888)

(22) 出願日 平成13年8月22日 (2001.8.22)

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72) 発明者 川崎 一良

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 森川 達也

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質無機フィラー

(57) 【要約】

【課題】 230℃以上の高温での使用に耐えうる含フッ素エラストマー成形品を提供する。

【解決手段】 一次平均粒子径が0.5 μm以下の無機フィラー（ただしカーボンフィラーは除く）であって、その表面活性を低減化する処理がなされた改質無機フィラー、架橋性基を有する含フッ素エラストマーおよび架橋剤および／または架橋促進剤からなる架橋用含フッ素エラストマー組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一次平均粒子径が0.5 μm以下の無機フィラー（ただしカーボンフィラーは除く）であって、その表面活性を低減化する処理がなされた改質無機フィラー。

【請求項2】 表面活性低減化処理が、無機フィラーをフッ素化合物と接触させる処理である請求項1記載の改質無機フィラー。

【請求項3】 無機フィラーが金属酸化物フィラーである請求項1または2記載のフッ素化処理フィラー。

【請求項4】 金属酸化物フィラーが酸化アルミニウムフィラーである請求項3記載のフッ素化処理フィラー。

【請求項5】 無機フィラーの一次平均粒子径が0.05 μm以下である請求項1～4のいずれかに記載の改質無機フィラー。

【請求項6】 下記条件（1）で実施した酸素プラズマ照射およびNF<sub>3</sub>プラズマ照射において、それぞれのプラズマ照射の前後における重量減少または増加が1%以下および20%以下である請求項1～5のいずれかに記載の改質無機フィラー。

## 記

流量：16 sccm

圧力：20 ミリトール

RF電力：800 W

照射時間：30 分間

周波数：13.56 MHz

【請求項7】 架橋用エラストマー組成物に配合される請求項1～6のいずれかに記載の改質無機フィラー。

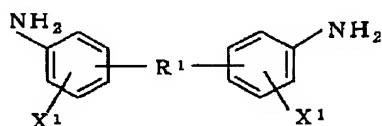
【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の改質無機フィラー、架橋性基を有する含フッ素エラストマーおよび架橋剤および／または架橋促進剤からなる架橋用含フッ素エラストマー組成物。

【請求項9】 架橋性基を有する含フッ素エラストマーが、架橋性基を有するパーフルオロエラストマーである請求項8記載の組成物。

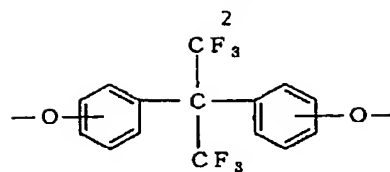
【請求項10】 架橋性基を有する含フッ素エラストマーの架橋性基がCN基またはCOOH基である請求項8または9記載の組成物。

【請求項11】 前記架橋剤が、式（1）：

【化1】

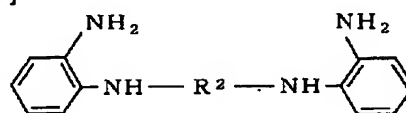


（式中、R<sup>1</sup>は-SO<sub>2</sub>-、-O-、-C(=O)-、  
【化2】



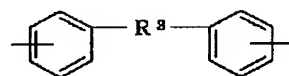
炭素数1～10のアルキリデン基、炭素数1～10のパーフルオロアルキリデン基または単結合手；X<sup>1</sup>は-OH、-NH<sub>2</sub>、-SH、-NHR（Rは炭素数1～6の置換されていてもよい直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基）または-NHAr（Arは置換されていてもよいフェニル基またはナフチル基）で示される化合物、式（2）：

【化3】

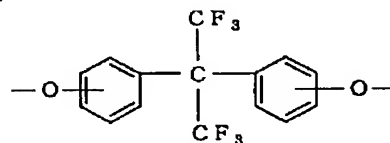


（式中、R<sup>2</sup>は置換されていてもよい直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキリデン基、置換されていてもよいアリーレン基、

【化4】

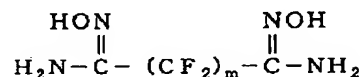


（R<sup>3</sup>は-SO<sub>2</sub>-、-O-、-C(=O)-、  
【化5】



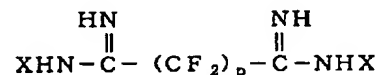
または単結合手）で示される化合物、式（3）：

【化6】



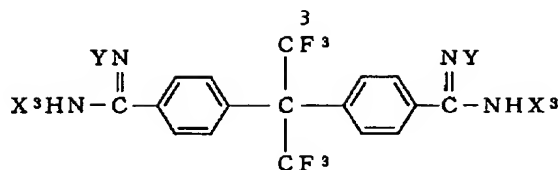
（式中、mは1～10の整数）で示される化合物、式（4）：

【化7】



（式中、X<sup>2</sup>は同じかまたは異なり、いずれもHまたはNH<sub>2</sub>；pは1～10の整数）で示される化合物、および／または式（5）：

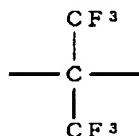
【化8】



(式中、 $X^3$ は同じかまたは異なり、いずれもHまたは $NH_2$ ； $Y$ は同じかまたは異なり、いずれもHまたはO)で示される化合物である請求項8～10のいずれかに記載の組成物。

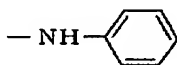
【請求項12】 架橋剤が、前記式(1)において、 $R^1$ が

【化9】



であり、 $X^1$ が

【化10】



である架橋剤である請求項11記載の組成物。

【請求項13】 架橋促進剤が有機スズ化合物である請求項8～12のいずれかに記載の組成物。

【請求項14】 請求項8～13のいずれかに記載の架橋用含フッ素エラストマー組成物を架橋して得られる架橋含フッ素エラストマー成形品。

【請求項15】 半導体の製造装置のシールに用いる請求項14記載の成形品。

【請求項16】 請求項15記載の成形品が組み込まれた半導体製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、加工性（ゴム練性）や架橋性を維持したまま良好なシール性および230℃を超える高温での使用に耐えうる含フッ素エラストマー成形品を与える架橋用含フッ素エラストマー組成物、およびそれに用いる改質無機フィラーに関する。

【0002】

【従来の技術】半導体製造の分野では、その製造工程でパーティクルと称される微粒子状の異物の混入を避けることが最重要課題の1つである。この課題は、たとえば半導体製造装置のシールに使用されるOリングなどのシール材にも要求される。そこでシール材を構成しているエラストマー成形品に配合されているフィラーも超微粒（一次平均粒子径0.005～0.05μm）を使用するときは、たとえプラズマ照射などの処理によってシール材から外部に飛散したとしても、半導体に形成される微細パターンの線間距離（通常0.2μm以上）より

も小さく線間を埋めて結線を起こすことがないことから、フィラーの微粒子化が検討されている。

【0003】また、半導体製造装置の分野では、耐プラズマ性（プラズマ照射環境下で重量減少やパーティクルの発生が少ない性質）が良好なことから、常用されているカーボンブラックよりも酸化アルミニウムフィラーや二酸化チタンフィラーが採用され始めている（たとえばWO01/32782号パンフレット）。

【0004】以上の点とは別に、半導体製造に用いる装置に対して最近230～300℃という高温での加工処理が要求されてきている。そうした高温での耐熱性を与えるエラストマー成形品として、シラン系化合物で処理された金属酸化物などの無機フィラーを配合した架橋用エラストマー組成物が提案されている（特開2000-290454公報）。しかし、この公報には無機フィラーの重要性に関する記載はなく、また用途についても記載はない。

【0005】また特表2000-502122公報には、二酸化チタンなどをフィラーとした組成物が提案されているが、使用するフィラーの粒子径に関する記載はない。

【0006】さらにまた、WO01/32782号パンフレットに微粒子状（一次平均粒子径0.005～0.05μm程度）の無機フィラーを配合した架橋用エラストマー組成物が記載されているが、230℃以上での特性は評価されていない。

【0007】一般に架橋用のエラストマー組成物において、配合する無機フィラーの粒子径が小さくなればなるほどその表面活性が強くなり、高温で使用した場合エラストマーを劣化させてしまう。したがって、WO01/32782号パンフレットに記載の架橋用エラストマー組成物では230℃以上の高温環境下においてエラストマーが劣化し始め、圧縮永久歪みなどが大きくなり、シール能力が低下してしまう（後述する比較例1および2参照）。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、230℃以上の高温環境下での使用に耐え、かつパーティクルの発生原因とならない無機フィラー（カーボンフィラーを除く）、それを配合した架橋用エラストマー組成物、およびエラストマー成形品に関する。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、一次平均粒子径が0.5μm以下、さらには0.05μm以下の無機フィラー（ただしカーボンフィラーは除く）であって、その表面活性を低減化する処理がなされた改質無機フィラーに関する。

【0010】表面活性低減化処理としては、たとえば無機フィラーをフッ素化合物と接触させるフッ素化処理があげられる。

【0011】原料となる無機フィラーとしては、カーボンブラックを除く無機フィラー、特に金属酸化物フィラー、さらには酸化アルミニウムフィラーが好適である。

【0012】かかる改質無機フィラーのうち、下記条件(1)で実施した酸素プラズマ照射および $\text{NF}_3$ プラズマ照射において、それぞれのプラズマ照射の前後における重量減少または増加が1%以下、特に0.1%以下および20%以下、特に2%以下、さらには1%以下のものが好ましい。

記

流量：16 sccm

圧力：20 ミリトル

RF電力：800W

照射時間：30分間

周波数：13.56 MHz

【0013】本発明の改質無機フィラーは、架橋用エラストマー組成物、特に半導体製造装置用シール材の製造用エラストマー組成物に配合されるときに、とりわけ有用である。

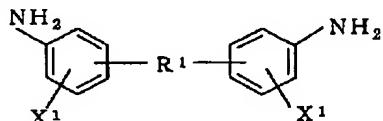
【0014】本発明はまた、前記改質無機フィラー、架橋性基を有する含フッ素エラストマー（以下、「架橋性エラストマー」という）および架橋剤および/または架橋促進剤からなる架橋用含フッ素エラストマー組成物に関する。

【0015】架橋性含フッ素エラストマーとしては、架橋性基を有するパーフルオロエラストマーが好適にあげられ、また、架橋性基を有する含フッ素エラストマーの架橋性基としてはCN基または $\text{COOH}$ 基が好ましい。

【0016】前記架橋剤としては、式(1)：

【0017】

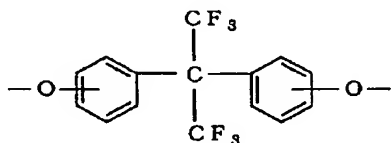
【化11】



【0018】(式中、 $\text{R}^1$ は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、

【0019】

【化12】

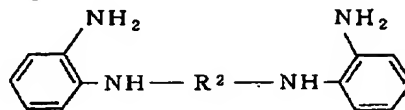


【0020】炭素数1~10のアルキリデン基、炭素数1~10のパーフルオロアルキリデン基または単結合手； $\text{X}^1$ は $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NHR}$ （ $\text{R}$ は炭素数1~6の置換されていてもよい直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基）または $-\text{NHA}_r$ （ $\text{A}_r$ は置換され

ていてもよいフェニル基またはナフチル基)で示される化合物、式(2)：

【0021】

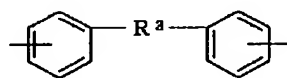
【化13】



【0022】(式中、 $\text{R}^2$ は置換されていてもよい直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキリデン基、置換されていてもよいアリーレン基、

【0023】

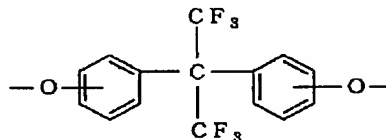
【化14】



【0024】( $\text{R}^3$ は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、

【0025】

20 【化15】

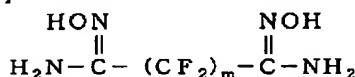


【0026】または単結合手)で示される化合物、式(3)：

【0027】

【化16】

30



【0028】(式中、 $m$ は1~10の整数)で示される化合物、式(4)：

【0029】

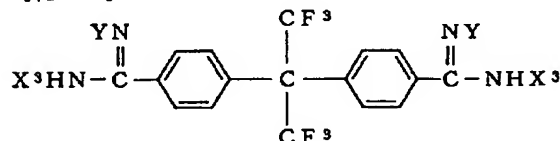
【化17】



40 【0030】(式中、 $\text{X}^2$ は同じかまたは異なり、いずれもHまたは $\text{NH}_2$ ； $p$ は1~10の整数)で示される化合物、および/または式(5)：

【0031】

【化18】



50 【0032】(式中、 $\text{X}^3$ は同じかまたは異なり、い

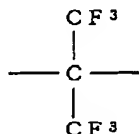
7

れもHまたはNH<sub>2</sub>；Yは同じかまたは異なり、いずれもHまたはOH)で示される化合物が、高温においても架橋構造が切れず耐熱性に優れることから、好適に使用できる。

【0033】特に、前記式(1)において、R<sup>1</sup>が

【0034】

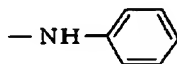
【化19】



【0035】であり、X<sup>1</sup>が

【0036】

【化20】



【0037】である架橋剤が好ましい。

【0038】また、架橋促進剤としては有機スズ化合物 20  
が好適に採用される。

【0039】本発明はさらに、前記架橋用含フッ素エラストマー組成物を架橋して得られる架橋含フッ素エラストマー成形品、特に半導体の製造装置のシールに用いる成形品にも関する。

【0040】さらにまた、本発明は、前記成形品が組み込まれた半導体製造装置にも関する。

【0041】

【発明の実施の形態】本発明の改質無機フィラーは、一次平均粒子径が0.5 μm以下、特に0.05 μm (5 30  
0 nm)以下の微粒子無機フィラーの表面活性を低減化したものである。半導体製造装置に使用するシール材などの成形品用としては、パーティクルの低減化の観点から、より小さいものが好ましい。粒子径の下限は特に限定されないが、製造上の理由から0.005 μm (5 nm)以上である。

【0042】原料となる無機フィラーとしては、カーボンブラックを除く各種の無機フィラーがあげられる。カーボンブラックはO<sub>2</sub>、プラズマおよびNF<sub>3</sub>、プラズマなどに対する重量減少が大きく、プラズマ照射処理を行なう 40  
分野、特に半導体製造の分野での使用は回避すべきである。

【0043】具体例としてはつぎのフィラーがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0044】金属酸化物フィラー：二酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化亜鉛など

硫酸塩フィラー：硫酸バリウム、硫酸アルミニウムなど

炭酸塩フィラー：炭酸バリウムなど

金属水酸化物フィラー：水酸化アルミニウムなど

【0045】これらのうち、半導体製造装置用のシール 50

8

材用途には金属酸化物フィラー、特に高密度プラズマ照射の耐性が優れる点から酸化アルミニウムが好ましい。

【0046】これらの無機フィラーは、微粒子であるが故に大粒径の粒子よりも表面活性が高められている。問題となり得る表面活性としては、たとえば各種触媒活性、吸着活性などがあげられる。

【0047】本発明ではこれらの表面活性を低減化することによって、230℃以上の高温において使用してもマトリックスであるエラストマーなどを劣化することを抑制できる。表面活性を低減化処理(表面活性低減化処理)としては、たとえばフッ素化合物と無機微粒子 10  
フィラーとを接触させてフッ素化処理する方法があげられる。

【0048】無機微粒子フィラーをフッ素化合物と接触させるとフィラーの表面活性が低減化されるメカニズムは明らかではないが、フッ素化合物によりフィラー表面の活性点がフッ素化されるため、あるいはフッ素化合物が熱分解して生じたカーボンが活性点に吸着されるためと推察される。

【0049】このフッ素化処理の条件は、使用するフッ素化合物や対象となる無機フィラーの種類によって適宜選定すればよい。また、フッ素化の程度も無機フィラーの種類、使用目的、エラストマー組成物の加工性などを考慮して決定すればよく、230℃以上の高温で無機微粒子フィラーの表面活性が問題とならない程度でよい。最低限、無機微粒子フィラーの表面活性点がフッ素化によりブロックされていればよく、フッ素化処理後に改質無機フィラー中のフッ素原子含有量が測定限界以下という場合もあり得る。フッ素化処理の効果は、後述する架橋用エラストマー組成物から成形された成形品を230℃以上の高温に曝した場合に、フッ素化処理していない無機微粒子フィラーに比して劣化が生じていないことから明確に判定できる。

【0050】また、場合によってはフッ素化が進行し過ぎて別の問題が生じることがある。たとえば酸化アルミニウムフィラーの場合、フッ素化が進み過ぎると架橋が阻害されることがあるので注意を要する。

【0051】使用するフッ素化合物としては、無機系のフッ素化合物でも有機系のフッ素化合物でもよい。

【0052】無機系フッ素化合物としては、たとえばフッ素ガス、フッ化水素、フッ化硫黄(たとえば四フッ化硫黄、六フッ化硫黄など)、フッ化スルフルル、フッ化チオニル、フッ化アンモニウム(たとえば酸性フッ化アンモニウム、中性フッ化アンモニウムなど)があげら 40  
る。

【0053】有機系フッ素化合物としては、フッ素化炭化水素、含窒素または含酸素フッ素化炭化水素などがあげられる。

【0054】フッ素化炭化水素としては、たとえば炭素数8以下、好ましくは4以下の飽和または不飽和炭化水

素であって、1個または2個以上の水素原子がフッ素原子に置換されているものがあげられる。具体例としては、たとえば $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CHF}_2$ などのフルオロアルカン類； $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ （テトラフルオロエチレン）、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ （ヘキサフルオロプロピレン）などのフルオロアルカン類があげられる。これらのうち、反応が容易に生じる点から、 $\text{CF}_4$ などのパーフルオロアルカン類、ヘキサフルオロプロパン（HFP）などのパーフルオロアルケン類が好ましい。

【0055】含窒素または含酸素フッ素化炭化水素としては、たとえば式(1)：



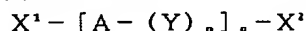
（式中、Xは酸素原子または窒素原子、nは1～8、特に1～4の整数、aは1～2n+mの整数、bは0～2n+m-1（ただし、mはXが酸素原子のときは2、窒素原子のときは3）で示される化合物があげられる。具体例としては、たとえばヘキサフルオロアセトン、ヘキサフルオロ-1,2-エポキシエタン、デカフルオロエーテル、トリ（トリフルオロメチル）アミン、テトラフルオロエチルメチルエーテルなどがあげられる。

【0056】限定されるものではないが、半導体製造装置のシール材用途に特に好ましいフッ素化処理酸化アルミニウムフィラーを得る処理方法を例示する。

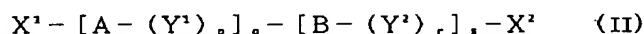
【0057】フッ素化合物としてフッ化水素、フッ化アンモニウムを使用する場合は、酸化アルミニウム微粒子を20～450℃にてフッ素化合物と接触させればよい。

【0058】フッ素化合物としてフッ化硫黄、フッ化フルリル、フッ化チオニルを使用する場合は、接触温度として300～500℃が採用される。

【0059】HFPなどの有機フッ素化合物を使用する場合は、100～600℃、好ましくは150～450℃



または式(II)：



（式中、 $\text{X}^1$ および $\text{X}^2$ は重合時の開始剤や連鎖移動剤を変えることにより、また末端基を修飾することにより任意に変えることができ、特に限定されるものではないが、たとえば、同じかまたは異なり、いずれもカルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ニトリル基、ヨウ素原子、臭素原子またはスルホン酸基などがあげられる。 $\text{Y}$ 、 $\text{Y}^1$ および $\text{Y}^2$ は同じかまたは異なり、いずれも側鎖にカルボキシル基、アルコキシカルボニル基またはニトリル基を有する2価の有機基、Aはエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント（以下、「エラストマー性セグメントA」という）、Bは非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント（以下、「非エラストマー性セグメントB」という）、pは0～50の整数、qは1～50の整数、rは0～10の整数、sは1～3の整数であ

\*℃で酸化アルミニウム微粒子と接触させればよい。

【0060】他の表面活性低減化処理法としては、たとえば無機フィラーを150～600℃の温度で炭化水素化合物と接触させる方法、シランカップリング剤などで無機フィラーを表面処理する方法などがあげられる。ただ、シランカップリング剤で表面処理する方法は、高温下またはプラズマ照射雰囲気下で使用するとシランカップリング剤に由来するアウトガスが発生するため、高度のクリーン化が要求される半導体製造装置の分野での使用には不向きである。

【0061】かくして得られる本発明の改質無機フィラーは、前述のとおり、酸素プラズマ照射およびNF<sub>3</sub>プラズマ照射によっても重量変化が小さく、耐プラズマ性に優れたものである。

【0062】本発明はまた、本発明の改質無機フィラー(A)と架橋性含フッ素エラストマー(B)と架橋剤(C)および/または架橋促進剤(D)とからなる架橋用エラストマー組成物に関する。

【0063】改質無機フィラー(A)の配合量は、架橋性含フッ素エラストマー(B)100重量部に対して1～150重量部、好ましくは1～50重量部である。少なすぎると無機フィラーの添加効果が奏されず、多すぎると成形品のシール性が低下し、硬度も大きくなってしまふ。

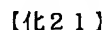
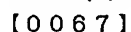
【0064】含フッ素エラストマー(B)の架橋性基としてはカルボキシル(COOH)基、アルコキシカルボニル(COOR)基、ニトリル(CN)基、ヨウ素原子または臭素原子などがあげられるが、架橋時に耐熱架橋構造を取り得るCOOH基、COOR基またはCN基が好ましく、特に耐熱性に優れた架橋構造を与えるCOOH基またはCN基が好適である。

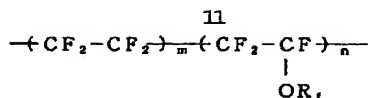
【0065】含フッ素エラストマーの具体例としては、式(I)：



る、ただし $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Y}^1$ または $\text{Y}^2$ のいずれか一つはニトリル基、カルボキシル基またはアルコキシカルボニル基であり、 $\text{Y}$ 、 $\text{Y}^1$ および $\text{Y}^2$ はAまたはBのセグメント中にランダムに入っている（よい）で示され、架橋部位としてカルボキシル基、ニトリル基および/またはアルコキシカルボニル基を主鎖の末端および/または分岐鎖に有する架橋可能な含フッ素エラストマーが好ましい。

【0066】エラストマー性セグメントAとしては、たとえば式(III)：



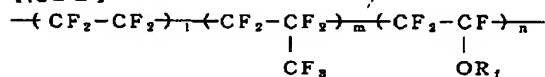


【0068】(式中、 $m/n=95\sim50/5\sim50$  (モル%)、 $R_f$ は炭素数1~20のフルオロポリオキシアルキル基または炭素数1~8のパーフルオロアルキル基)で示される2元共重合体ゴム、もしくは式(I

V) :

【0069】

【化22】

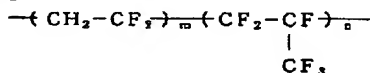


【0070】(式中、 $1/m/n=95\sim35/0\sim30/5\sim35$  (モル%)、 $R_f$ は炭素数1~20のフルオロポリオキシアルキル基または炭素数1~8のパーフルオロアルキル基)で示される3元共重合体ゴムなどのパーフルオロエラストマーセグメント、または式

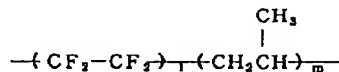
(V) :

【0071】

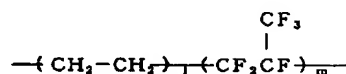
【化23】



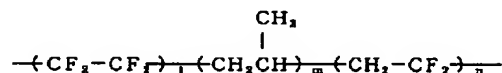
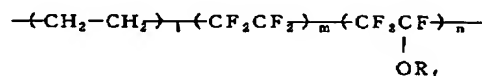
【0072】(式中、 $m/n=85\sim60/15\sim40$  \*



( $1/m=20/80\sim80/20$ 、モル%)、



( $1/m=80/20\sim50/50$ 、モル%)、



【0078】( $1/m/n=1\sim80/0\sim80/10\sim50$  (モル%)、 $R_f$ は前記と同じ)などの非パーフルオロエラストマーセグメントであってもよい。

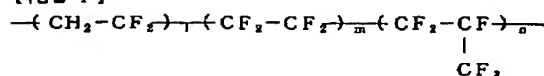
【0079】また、分岐鎖に架橋点を導入するための

12

\* (モル%) で示される2元共重合体ゴム、式 (VI) :

【0073】

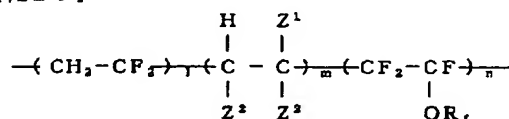
【化24】



【0074】(式中、 $1/m/n=85\sim20/0\sim40/15\sim40$  (モル%) )で示される3元共重合体ゴム、式 (VII) :

【0075】

【化25】



【0076】(式中、 $1/m/n=95\sim45/0\sim10/5\sim45$  (モル%)、 $Z^1$ 、 $Z^2$ および $Z^3$ はそれぞれ独立してフッ素原子または水素原子、 $R_f$ は炭素数1~20のフルオロポリオキシアルキル基または炭素数1~8のパーフルオロアルキル基)で示される3元共重合体ゴム、もしくは

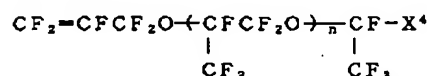
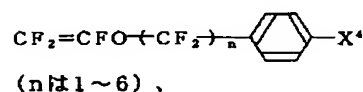
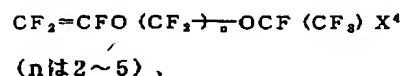
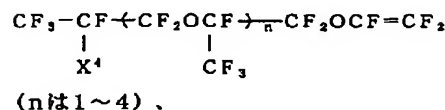
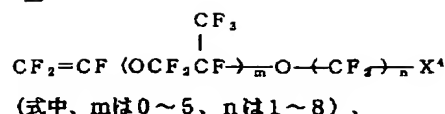
【0077】

【化26】

Y、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>としては、たとえば

【0080】

【化27】



または



[X<sup>4</sup>はCN、COOHまたはCOOR<sup>5</sup>(R<sup>5</sup>は炭素数1～10のフッ素原子を含んでいてもよいアルキル基)である]

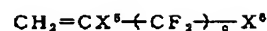
【0081】で示されるニトリル基含有単量体、カルボキシ基含有単量体、アルコキシカルボニル基含有単量体などがあげられ、通常、ニトリル基含有単量体、カルボキシ基含有単量体などが好適である。

【0082】非エラストマー性セグメントBとしては、フッ素原子を含み前記エラストマー性を有していなければ基本的には限定されず、非エラストマー性セグメントBをブロック共重合することによりえようとする特性・機能に合わせて選択すればよい。なかでも、機械的物性を付与するためには結晶融点が150℃以上である結晶性ポリマー鎖セグメントであることが好ましい。

【0083】非エラストマー性セグメントBを構成する単量体のうち含フッ素単量体としては、たとえばTFE、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PAVE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、CF<sub>2</sub>=CF(CF<sub>3</sub>)<sub>p</sub>X(pは1～10の整数、XはFまたはCl)、パーフルオロ-2-ブテンなどのパーハロオレフィン類;フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、

【0084】

【化28】



【0085】(X<sup>4</sup>およびX<sup>q</sup>はHまたはF、qは1～10の整数)、CH<sub>2</sub>=C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>などの部分フッ素化オレフィン類の1種または2種以上があげられる。また、これらと共重合可能な単量体、たとえばエチレン、プロピレン、塩化ビニル、ビニルエーテル類、カルボン酸ビニルエステル類、アクリル類の1種または2種以上も共重合成分として使用できる。

【0086】これらのうち、耐薬品性、耐熱性の点から、主成分に用いる単量体としては含フッ素オレフィン単独または含フッ素オレフィン同士の組合せ、エチレンとTFEの組合せ、エチレンとCTFEの組合せが好ましく、特にパーハロオレフィンの単独またはパーハロオレフィン同士の組合せが好ましい。

【0087】具体的には、

(1) VdF/TFE(0～100/100～0)、特にVdF/TFE(70～99/30～1)、PTFEまたはPVdF;

(2) エチレン/TFE/HFP(6～60/40～81/1～30)、3,3,3-トリフルオロプロピレン-1,2-トリフルオロメチル-3,3,3-トリフルオロプロピレン-1/PAVE(40～60/60～4



0) ;

(3) TFE/CF<sub>2</sub>=CF-R<sub>1</sub><sup>1</sup> (非エラストマー性を示す組成範囲、すなわち、CF<sub>2</sub>=CF-R<sub>1</sub><sup>1</sup>が15モル%以下。R<sub>1</sub><sup>1</sup>は1個以上のエーテル型酸素原子を有していてもよい直鎖状または分岐鎖状のフルオローもしくはパーフルオロアルキル基、またはフルオローもしくはパーフルオロオキシアルキル基である。) ;

(4) VdF/TFE/CTFE (50~99/30~0/20~1) ;

(5) VdF/TFE/HFP (60~99/30~0/10~1) ;

(6) エチレン/TFE (30~60/70~40) ;

(7) ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE) ;

(8) エチレン/CTFE (30~60/70~40)

などがあげられる。なお、カッコ内はモル%を示す。これらのうち、耐薬品性と耐熱性の点から、特にPTFEおよびTFE/CF<sub>2</sub>=CF-R<sub>1</sub><sup>1</sup> (R<sub>1</sub><sup>1</sup>は前記と同じ) の非エラストマー性の共重合体が好ましい。

【0088】また、非エラストマー性セグメントBを構成する単量体として、各種架橋のために前記した硬化部位を与える単位Y<sup>2</sup>を5モル%以下、好ましくは2モル%以下導入してもよい。

【0089】非エラストマー性セグメントBのブロック共重合は、たとえばエラストマー性セグメントAの乳化重合に引き続き、単量体を非エラストマー性セグメントB用に変えることにより行なうことができる。

【0090】非エラストマー性セグメントBの平均分子量は、1,000~1,200,000、好ましくは3,000~400,000と広い幅で調整できる。

【0091】また、エラストマー性セグメントAの構成単位の90モル%以上、特に95モル%以上をパーハロオレフィン単位とすることによりエラストマー性セグメントAに確実に非エラストマー性セグメントBをブロック共重合でき、しかも非エラストマー性セグメントBの分子量(重合度)を大きくすることができる。

【0092】エラストマーの末端基であるX<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>としては、前記のとおり特に限定されないが、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基またはニトリル基であることが好ましく、末端基にカルボキシル基を導入する方法としては、後述する酸処理法があげられる。

【0093】前記含フッ素エラストマーは、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法などの重合法により製造することができる。

【0094】重合開始剤としては、好ましくはカルボキシル基またはカルボキシル基を生成し得る基(たとえば酸フルオリド、酸クロライド、CF<sub>3</sub>OH。これらはいずれも水の存在下にカルボキシル基を生ずる)をエラストマー末端に存在させ得るものが用いられる。具体例としては、たとえば過硫酸アンモニウム(APS)、過

硫酸カリウム(KPS)などがあげられる。

【0095】また、分子量の調整に通常使用される連鎖移動剤を使用してもよいが、末端に導入されるカルボキシル基を生成し得る基の割合が低下するため、できるだけ使用しない方がよい。ただし、連鎖移動剤が前記基をエラストマー末端に存在させ得るものであれば、この限りではない。連鎖移動剤を使用しない場合、分子量は重合を低圧、たとえば2MPa・G未満、好ましくは1MPa・G以下で行なうことにより調整すればよい。その他の重合条件は、特に制限されないが、カルボキシル基を末端および/または分岐鎖に有する重合生成物を後述する酸処理を経ずに得るためには、重合系のpHを3以下の強酸性とするのが好ましい。

【0096】かくして得られた重合生成物は重合条件によっては遊離のカルボキシル基が含まれていないものもあるが、それらもつぎの酸処理を施すことにより、遊離のカルボキシル基に変換することができる。

【0097】本発明で用いる含フッ素エラストマーは、重合生成物を酸処理することにより、重合生成物に存在しているカルボン酸の金属塩やアンモニウム塩などの基をカルボキシル基に変換することが好ましい。酸処理法としては、たとえば塩酸、硫酸、硝酸などにより洗浄するか、これらの酸で重合反応後の混合物の系をpH3以下にする方法が適当である。

【0098】この酸処理は、重合反応混合物から重合生成物を凝析により単離する際の凝析手段として適用するのが、工程の簡略化の点から好ましい。または、重合混合物を酸処理し、その後凍結乾燥などの手段で重合生成物を単離してもよい。さらに超音波などによる凝析や機械力による凝析などの方法も採用できる。

【0099】また、ヨウ素や臭素を含有する含フッ素エラストマーを発煙硫酸により酸化してカルボキシル基を導入することもできる。

【0100】含フッ素エラストマー(B)に導入する架橋性基がCOOH基またはCN基である場合、架橋性基の量は架橋密度を適正にする点から0.1モル%以上、好ましくは0.3~5モル%、さらに好ましくは0.3~3モル%である。

【0101】本発明の含フッ素エラストマーは架橋剤を使用しない架橋方法、たとえば電子線照射法、放射線照射法、紫外線照射法などの高エネルギー線照射法で架橋することもできるが、加工性や成形品の耐熱性を向上させる点からCN基、COOH基などの架橋性基と反応可能な架橋剤を配合する。

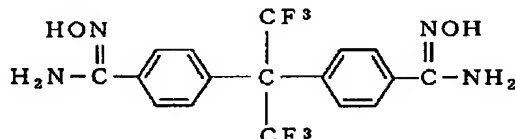
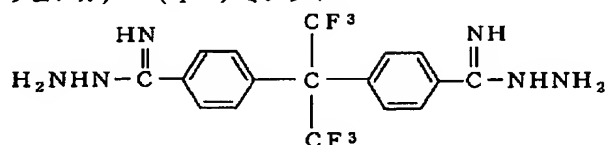
【0102】COOH基またはCN基、さらにはCOOR基と反応可能な具体的な架橋剤としては、式(1)~(5)として前述した架橋剤が好ましくあげられる。

【0103】式(1)の架橋剤の具体例としては、たとえば2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(一般名:ビス(アミノフ

17

フェノール) AF)、2, 2-ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、テトラアミノベンゼン、ビス-3, 4-ジアミノフェニルメタン、ビス-3, 4-ジアミノフェニルエーテル、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4(N-メチルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4(N-フェニルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4(N-フェニルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどがあげられる。

【0104】式(2)の架橋剤の具体例としては、たとえば2, 2-ビス[N-(2-アミノフェニル)-(3-アミノフェニル)]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[N-(2-アミノフェニル)-(4-アミノフェニル)]ヘキサフルオロプロパンなどがあげられる。



【0111】などがあげられる。

【0112】これらのうち、成形品の耐熱性、耐薬品性を向上させる点から式(1)および(2)の架橋剤、とりわけ2, 2-ビス[3-アミノ-4(N-フェニルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[N-(2-アミノフェニル)-(3-アミノフェニル)]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[N-(2-アミノフェニル)-(4-アミノフェニル)]ヘキサフルオロプロパンが好ましい。

【0113】架橋剤(C)の配合量は、好ましくはエラストマー100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部である。

【0114】さらに要すれば、架橋剤(C)に代えて、または加えて架橋促進剤(D)を配合してもよい。架橋促進剤(D)としては、たとえば有機スズ化合物や150~200℃でアンモニアガスを発生させる有機および/または無機アンモニウム塩などがあげられ、特に耐熱性を有する架橋構造を与える点から有機スズ化合物が好ましい。

【0115】架橋促進剤の配合量は、好ましくはエラスト

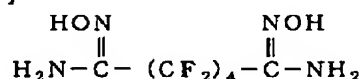
18

\*フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどがあげられる。

【0105】式(3)の架橋剤の具体例としては、たとえば

【0106】

【化29】



【0107】などがあげられる。

【0108】式(4)の架橋剤の具体例としては、たとえばパーフルオロアジピン酸ビスアミドラゾン、パーフルオロスベリン酸ビスアミドラゾンなどがあげられる。

【0109】式(5)の架橋剤の具体例としては、たとえば

【0110】

【化30】

トマー100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部である。

【0116】また、架橋系として前記のほかにトリアリルイソシアヌレート類を用いたトリアジン架橋系、パーオキサイド架橋系、ポリオール架橋系なども採用できる。なかでも、トリアリルイソシアヌレートの3個のアリル基中の水素原子をフッ素原子に置換したフッ素化トリアリルイソシアヌレート(US4,320,216他)は耐熱性に優れた成形品を与える点から好ましい。

【0117】本発明の組成物において、必要に応じて架橋用含フッ素エラストマー組成物に配合される通常の添加物、たとえば充填剤、加工助剤、可塑剤、着色剤などを配合することができ、前記のものとは異なる常用の架橋剤や架橋促進剤を1種またはそれ以上配合してもよい。また、本発明の効果を損なわない範囲において、公知のフッ素ゴムを混合してもよい。

【0118】本発明の組成物は、上記の各成分を、通常のゴム用加工機械、たとえばオープンロール、バンバリミキサー、ニーダーなどを用いて混合することにより調製することができる。その他、密閉式混合機を用い

る方法やエマルジョン混合から共凝析する方法によっても調製することができる。

【0119】上記組成物から予備成形体を得る方法は通常の方法でよく、金型にて加熱圧縮する方法、加熱された金型に圧入する方法、押出機で押出す方法など公知の方法で行なうことができる。ホースや電線などの押出製品の場合は押出後も形を保持することが可能なので、架橋剤を使用せずに押出した予備成形体をそのまま用いることができる。もちろん架橋剤を使用してスチムなどによる加熱架橋を施した予備成形体を用いることも可能である。またOリングなどの型物製品で未架橋状態では離型後も形を保持することが困難な場合は、架橋剤を使用してあらかじめ架橋した予備成形体を用いることにより実施可能となる。

【0120】本発明はかくして得られる架橋物（成形品）にも関する。

【0121】本発明の成形品は高い機械的強度や耐熱性を有している。それ以上に、驚くべきことに特にシール材として不可欠なシール性を評価する基準である圧縮永久歪みが230℃以上という高温時においても小さくなっている。

【0122】本発明の成形品を、たとえばWO99/49997号パンフレット記載の特殊な洗浄法、すなわち超純水により洗浄する方法、洗浄温度で液状のクリーンな有機化合物や無機水溶液により洗浄する方法、乾式エッチング洗浄する方法、抽出洗浄する方法にしたがって処理することにより極めて高度にクリーン化され、しかもアウトガス量が少なく耐プラズマ性に優れた半導体製造装置用の成形品が得られる。

【0123】たとえば上記洗浄後、窒素ガス気流下で200℃にて24時間加熱した成形品（Oリング：AS-568A-214）を前記の照射条件（1）で酸素（O<sub>2</sub>）プラズマおよびNF<sub>3</sub>プラズマを照射したときの重量変化がいずれも5%以下、好ましくは3%以下とすることができる。

【0124】さらに、酸素プラズマ照射後のOリングをつぎの条件（2）で測定したときのOリング（AS-568A-214）1個あたりの発生パーティクル数が50×10<sup>11</sup>個以下、好ましくは30×10<sup>11</sup>個以下というクリーンな成形品を提供できる。

【0125】（条件（2））前記の照射条件（1）で酸素プラズマを照射して得られた被験Oリング（AS-568A-214）を超純水中に入れ、25℃にて1時間超音波を当ててパーティクルを超純水中に遊離させ、この超純水中に遊離した粒子径が0.2μm以上の粒子（パーティクル）の数を微粒子測定器法により調べる。

【0126】本発明の架橋性エラストマー組成物は半導体製造装置用の成形品、特に高度なクリーンさが要求される半導体製造装置、特に高密度プラズマ照射が行なわれる半導体製造装置の封止用のシール材の製造に好適に

使用できる。シール材としてはOリング、角リング、ガスケット、パッキン、オイルシール、ベアリングシール、リップシールなどがあげられる。

【0127】そのほか、半導体製造装置に使用される各種のエラストマー製品、たとえばダイヤフラム、チューブ、ホース、各種ゴムロールなどとしても使用できる。また、コーティング用材料、ライニング用材料としても使用できる。

【0128】なお、本発明でいう半導体製造装置は、特に半導体を製造するための装置に限られるものではなく、広く、液晶パネルやプラズマパネルを製造するための装置など、高度なクリーン度が要求される半導体分野において用いられる製造装置全般を含むものである。

【0129】具体的には、次のような半導体製造装置が例示される。

【0130】（1）エッチング装置

ドライエッチング装置

プラズマエッチング装置

反応性イオンエッチング装置

20 反応性イオンビームエッチング装置

スパッタエッチング装置

イオンビームエッチング装置

ウェットエッチング装置

アッシング装置

【0131】（2）洗浄装置

乾式エッチング洗浄装置

UV/O<sub>2</sub>洗浄装置

イオンビーム洗浄装置

レーザービーム洗浄装置

30 プラズマ洗浄装置

ガスエッチング洗浄装置

抽出洗浄装置

ソックスレー抽出洗浄装置

高温高圧抽出洗浄装置

マイクロウェーブ抽出洗浄装置

超臨界抽出洗浄装置

【0132】（3）露光装置

ステッパー

コータ・デベロッパ

40 【0133】（4）研磨装置

CMP装置

【0134】（5）成膜装置

CVD装置

スパッタリング装置

【0135】（6）拡散・イオン注入装置

酸化拡散装置

イオン注入装置

【0136】

50 【実施例】つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0137】製造例1 (CN基含有含フッ素エラストマーの製造)

着火源をもたない内容積6リットルのステンレススチール製オートクレーブに、純水2リットルおよび乳化剤として

【0138】

【化31】



【0139】20g、pH調整剤としてリン酸水素二ナトリウム・12水塩0.18gを仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換し脱気したのち、600rpmで攪拌しながら、50℃に昇温し、テトラフルオロエチレン(TFE)とパーフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)の混合ガス(TFE/PMVE=25/75モル比)を、内圧が0.78MPa・Gになるように仕込んだ。ついで、過硫酸アンモニウム(APS)の527mg/mlの濃度の水溶液20mlを窒素圧で圧入して反応を開始した。

【0140】重合の進行により内圧が、0.69MPa・Gまで降下した時点で、 $\text{CF}_3=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ (CNVE)4.6gを窒素圧にて圧入した。ついで圧力が0.78MPa・Gになるように、TFEを9.4gおよびPMVE10.6gをそれぞれ自圧にて圧入した。以後、反応の進行にともない同様にTFE、PMVEを圧入し、0.69~0.78MPa・Gのあいだで、昇圧、降圧を繰り返すと共に、TFEとPMVEの合計量が140g、260g、380g、および500gとなった時点でそれぞれCNVE4.6gを窒素圧で圧入した。

【0141】重合反応の開始から20時間後、TFEおよびPMVEの合計仕込み量が600gになった時点で、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度21.2重量%の水性分散体2650gを得た。

【0142】この水性分散体のうち2400gを水7200gで希釈し、3.5重量%塩酸水溶液5600g中に、攪拌しながらゆっくりと添加した。添加後5分間攪拌した後、凝析物をろ別し、得られたポリマーをさらに4kgのHCFCl-141b中にあげ、5分間攪拌し、再びろ別した。この後このHCFCl-141bによる洗浄、ろ別の操作をさらに4回繰り返したのち、60℃で72時間真空乾燥させ、500gのCN基含有含フッ素エラストマー凝析物を得た。

【0143】<sup>19</sup>F-NMR分析の結果、このエラストマーのモノマー単位組成は、TFE/PMVE/CNVE(異性体混合物)=59.2/40.0/0.8モル%であった。

【0144】実施例1(フッ素化処理酸化アルミニウム

フィラーの製造)

酸化アルミニウムフィラー(住友化学工業(株)製のAKP-G008、比表面積:80m<sup>2</sup>/g、一次平均粒子径:0.02μm、結晶型:θ型単斜晶系)60gを1リットルの四つ口フラスコに入れ、ポリテトラフルオロエチレン製の攪拌翼で攪拌しながら250℃にて1時間窒素ガスを20ml/minの流量で流して窒素雰囲気とした。ついでガスをヘキサフルオロプロピレンに変え、250℃にて20ml/minの流量で流して酸化アルミニウムフィラーと接触させた。15分後、再びガスを窒素ガスに戻し、室温まで降温してフッ素化処理された酸化アルミニウムフィラー(A1-1)を製造した。

【0145】実施例2(フッ素化処理酸化アルミニウムフィラーの製造)

ヘキサフルオロプロピレンと酸化アルミニウムフィラーとの接触時間を7時間としたほかは実施例1と同様にしてフッ素化処理された酸化アルミニウムフィラー(A1-2)を製造した。

20 【0146】実施例3(フッ素化処理された二酸化チタンフィラーの製造)

二酸化チタンフィラー(日本アエロジル(株)製のP25、比表面積:50m<sup>2</sup>/g、一次平均粒子径:0.021μm)60gを1リットルの四つ口フラスコに入れ、ポリテトラフルオロエチレン製の攪拌翼で攪拌しながら250℃にて1時間窒素ガスを20ml/minの流量で流して窒素雰囲気とした。ついでガスをヘキサフルオロプロピレンに変え、250℃にて20ml/minの流量で流して酸化アルミニウムフィラーと接触させた。7時間後、再びガスを窒素ガスに戻し、室温まで降温してフッ素化処理された酸化アルミニウムフィラー(A1-1)を製造した。

【0147】実施例4~5および比較例1

製造例1で得られた末端にカルボキシ基を有するCN基含有含フッ素エラストマーと前記ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンスのポリマー・ケミストリー編、Vo1.20、2381~2393頁(1982)に記載の方法で合成した架橋剤である2,2-ビス[3-アミノ-4-(N-フェニルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンと充填材として表1に示すフッ素化処理酸化アルミニウムフィラー(A1-1およびA1-2)または未処理酸化アルミニウムフィラー(AKP-G008)とを重量比100/4.25/15で混合し、オープンロールにて混練して架橋可能なフッ素ゴム組成物を調製した。

【0148】このフッ素ゴム組成物を180℃で表1に記載の条件でプレスして架橋を行なったのち、さらにオープン中で290℃で18時間のオープン架橋を施し、厚さ2mmの架橋物およびOリング(AS-568A-214)の被験サンプルを作製した。この架橋物の架

橋性、常態物性および圧縮永久歪みについて測定した。結果を表1に示す。

【0149】（架橋性）各架橋用組成物についてJSR型キュラストメーターII型により、表1に記載の温度にて加硫曲線を求め、最低粘度（ $\nu_{\min}$ ）、最高粘度（ $\nu_{\max}$ ）、誘導時間（ $T_{10}$ ）および最適加硫時間（ $T_{90}$ ）を求める。

【0150】（常態物性）JIS K6301に準じて厚さ2mmの架橋物の常態（25℃）での100%モジ

ュラス、引張強度、引張伸びおよび硬度（Shore A硬度）を測定する。

【0151】（圧縮永久歪み）JIS K6301に準じてOリング（AS-568A-214）の230℃、275℃および300℃における70時間後の圧縮永久歪みを測定する。

【0152】

【表1】

表 1

	比較例 1	実施例	
		1	2
組成物配合			
CN含有エラストマー	100	100	100
架橋剤	4.25	4.25	4.25
フィラー			
AKP-G008	15	—	—
A1-1	—	15	—
A1-2	—	—	15
架橋性（180℃）			
最低粘度（kgf）	1.31	0.96	1.07
最大粘度（kgf）	2.63	2.44	2.87
誘導時間（分）	1.1	1.0	6.2
最適加硫時間（分）	16.1	21.0	95.0
架橋条件			
プレス架橋	180℃×25min	180℃×25min	180℃×100min
オープン架橋	290℃×18hr	290℃×18hr	290℃×18hr
常態物性			
100%モジュラス（MPa）	4.6	5.8	5.2
引張強度（MPa）	17.1	18.1	22.8
伸び（%）	360	219	259
硬度（Shore A）	76	74	75
圧縮永久歪み			
230℃×70時間（%）	49	25	23
275℃×70時間（%）	65	34	35
300℃×70時間（%）	91	43	52

#### 【0153】実施例6および比較例2

製造例1で得られた末端にカルボキシル基を有するCN基含有含フッ素エラストマーと前記ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンスのポリマー・ケミストリー編、Vol. 20、2381～2393頁（1982）に記載の方法で合成した架橋剤である2, 2-ビス[3-アミノ-4-（N-フェニルアミノ）フェニル]ヘキサフルオロプロパンと充填材として表2に示すフッ素化処理二酸化チタンフィラー（Ti-1）または未処理二酸化チタンフィラー（P25）とを重量比100/4.05/30で混合し、オープンロールにて混練して架橋可能なフッ

#### 40 素ゴム組成物を調製した。

【0154】このフッ素ゴム組成物を180℃で表2に記載の条件でプレスして架橋を行なったのち、さらにオープン中で290℃で18時間のオープン架橋を施し、厚さ2mmの架橋物およびOリング（AS-568A-214）の被験サンプルを作製した。この架橋物の架橋性、常態物性および圧縮永久歪みについて実施例4と同様にして測定した。結果を表2に示す。

【0155】

【表2】

表 2

	比較例 2	実施例 3
組成物配合		
CN含有エラストマー	100	100
架橋剤	4.05	4.05
フィラー		
P25 (未処理)	30	—
Ti-1	—	30
架橋性 (180℃)		
最低粘度 (kgf)	1.35	0.62
最大粘度 (kgf)	2.79	2.27
誘導時間 (分)	4.2	7.4
最適加硫時間 (分)	105	87.0
架橋条件		
プレス架橋	180℃×110min	180℃×90min
オープン架橋	290℃×18hr	290℃×18hr
常態物性		
100%モジュラス (MPa)	8.0	8.9
引張強度 (MPa)	22.4	23.7
伸び (%)	194	222
硬度 (Shore A)	77	79
圧縮永久歪み		
230℃×70時間 (%)	31	33
275℃×70時間 (%)	50	40

【0156】実施例7 (プラズマ照射前後におけるフィラーの重量変化の測定)

実施例1～2で製造したフッ素化処理酸化アルミニウムフィラー (A1-2)、未処理の酸化アルミニウムフィラー (AKP-G008) および未処理の酸化アルミニウムフィラー (株) 龍森製のAdoma Fine AO-802、比表面積: 6～8 m<sup>2</sup>/g、平均粒子径: 0.7 μm、結晶型: α型) について、アルミニウム製の容器に入れつぎに示す条件でプラズマ照射 (酸素プラズマおよびNF<sub>3</sub>プラズマ) に供し、照射前後の重量変化を調べた。結果を表3に示す。

【0157】照射条件

使用ガス: O<sub>2</sub>、NF<sub>3</sub>、  
ガス流量: 16 sccm  
RF出力: 800W

圧力: 20ミリトール

照射時間: 30分間

周波数: 13.56MHz

【0158】照射操作

プラズマ照射装置のチャンバー内の雰囲気安定させるために、チャンバー前処理として5分間かけて実ガス空放電を行なう。ついでサンプルを入れたアルミニウム製の容器をRF電極の中心部に配置し、上記の条件下でプラズマを照射する。

【0159】重量測定

ザートリウス (Sertorius)・GMBH製の電子分析天秤2006MPE (商品名) を使用し、0.01mgまで測定し0.01mgの桁を四捨五入する。

【0160】

【表3】

表 3

無機フィラー	重量減少 (%)	
	酸素プラズマ照射	NF <sub>3</sub> プラズマ照射
実施例1 (A1-1)		
実施例2 (A1-2)	0.00	0.18
実施例3 (T1-1)		
AKP-G008 (未処理 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.00	0.28
AO-802 (未処理 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.00	0.18
P25 (未処理 TiO <sub>2</sub> )		

【0161】この結果から、フッ素化処理をしても酸化アルミニウムフィラーの特徴である酸素(O<sub>2</sub>)およびNF<sub>3</sub>の両プラズマに対する遮蔽効果が維持できることが分かる。

【0162】比較例3

フィラーとして未処理の酸化アルミニウムフィラー(AO-802)を使用したほかは実施例4と同様にしてOリングを作製した。

【0163】実施例8 (Oリングのプラズマ照射試験における重量変化)

実施例5で製造したOリング(フッ素化処理酸化アルミニウムA1-2使用)を充分に多量のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(6/4重量比)混合液中で100℃にて15分間攪拌下で洗浄し、ついで5%HFにより25℃にて15\*

\*分間洗浄し、さらに純水により100℃にて2時間煮沸洗浄したのち、窒素ガス気流下で200℃にて24時間乾燥して、被験サンプルを作製した。

【0164】この被験サンプルについて、実施例7と同じ照射条件でプラズマ照射して照射前後の重量変化を調べた。

【0165】比較のために、比較例1(未処理酸化アルミニウムAKP-G008使用)および比較例3(未処理酸化アルミニウムAO-802使用)で製造したOリングを上記と同様に洗浄乾燥処理した被験サンプルについても、プラズマ照射前後の重量変化を調べた。結果を表4に示す。

【0166】

【表4】

表 4

使用Oリング	使用無機フィラー	重量変化 (%)	
		酸素プラズマ照射	NF <sub>3</sub> プラズマ照射
実施例5	実施例2のA1-2	-1.23	-1.78
比較例1	AKP-G008 (未処理 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-1.52	-2.25
比較例3	AO-802 (未処理 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-1.58	-2.28

【0167】実施例9 (Oリングのプラズマ照射試験後におけるパーティクル発生数)

実施例8でプラズマ照射された各被験サンプルを超純水中に入れ、25℃にて1時間超音波を当ててパーティクルを超純水中に遊離させた。この超純水中に遊離した粒子径が0.2μm以上の粒子(パーティクル)の数を以下に示す微粒子測定器法により調べた。結果を表5に示す。表5中のパーティクル数はOリング1個当たりの

パーティクル数である。

【0168】(微粒子測定器法) センサー部に流入させたパーティクルを含む超純水に光を当て、液中パーティクルカウンター(リオン(株)製のKL-22)によりその透過光や散乱光の量を電氣的に計測する方法である。

【0169】

【表5】

表 5

使用O-リング	使用無機フィラー	発生パーティクル数 ( $\times 10^{14}$ 個/O-リング)	
		酸素プラズマ 照射	NF <sub>3</sub> プラズマ 照射
実施例5	実施例2のA1-2	12.55	23.52
比較例1	AKP-G008 (未処理Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	12.84	23.72
比較例3	AO-802 (未処理Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	78.71	81.23

【0170】 10\*の使用に耐えうる含フッ素エラストマー成形品を提供する  
 【発明の効果】本発明によれば、230℃以上の高温で\* ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 J 5/00	C E W	C 0 8 J 5/00	C E W 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 3 7
		9/04	
C 0 8 L 101/04		C 0 8 L 101/04	
C 0 9 C 1/00		C 0 9 C 1/00	
		1/40	
		3/08	
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	M
(72)発明者 山外 隆文	大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内	F ターム (参考) 4F071 AA10 AA26 AA26X AA27 AA27X AA75 AB18 AC12 AE02 AE17 AG05 AG16 AH12 4G042 DA03 DB33 DC03 DD04 DE04 DE12 4G047 CA01 CB04 CB08 CC03 CD04 4G076 AA02 AB02 AB11 BF06 CA02 CA26 DA02 4H017 AA03 AA24 AB12 AC03 AD01 AE00 AE05 4J002 BD121 BD151 BP031 DE006 DE146 EN077 ER007 EZ018 FB046 FB086 FD016 FD147 FD158 GQ01 GQ05 4J037 AA08 AA11 AA18 AA22 AA24 AA25 CA05 CB01 DD05 EE02 EE28 EE44 FF21	
(72)発明者 西林 浩文	大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内		
(72)発明者 東野 克彦	大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内		
(72)発明者 野口 剛	大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内		
(72)発明者 岸根 充	大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内		